

=> d all 13

L4 ANSWER 13 OF 13 CAPLUS COPYRIGHT 2006 ACS on STN  
AN 1993:260496 CAPLUS  
DN 118:260496  
ED Entered STN: 26 Jun 1993  
TI Method for photochemical catalytic degradation of complexing substances  
IN Lederer, Pavel; Lunak, Stanislav; Chmelikova, Ruzena; Sedlak, Petr;  
France, Pavel; Fuka, Tomas; Macova, Eva; Brodilova, Jirina  
PA Ustav Anorganicke Chemie, Czech.  
SO Czech., 5 pp.  
CODEN: CZXXA9  
DT Patent  
LA Czech  
IC ICM C07B037-06  
ICS B01J023-70; C02F001-32; C02F001-72  
CC 60-2 (Waste Treatment and Disposal)  
Section cross-reference(s): 74

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	CS 274995	B2	19911217	CS 1989-3074	19890523
PRAI	CS 1989-3074		19890523		

CLASS

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
CS 274995	ICM	C07B037-06
	ICS	B01J023-70; C02F001-32; C02F001-72
	IPCI	C07B0037-06 [ICM,5]; C07B0037-00 [ICM,5,C*]; B01J0023-70 [ICS,5]; C02F0001-32 [ICS,5]; C02F0001-72 [ICS,5]
	IPCR	B01J0023-70 [I,C*]; B01J0023-70 [I,A]; C02F0001-32 [I,C*]; C02F0001-32 [I,A]; C02F0001-72 [I,C*]; C02F0001-72 [I,A]; C07B0037-00 [I,C*]; C07B0037-06 [I,A]

AB Complexing agents in wastewaters or aqueous solns. are decomposed by oxidation by

bubbling air or O<sub>2</sub> through the solution, using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> as an initiating additive (its concentrate corresponds to 10% of the molar concentration of the complexing agents) in the presence of Fe<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, or Ni<sup>2+</sup> ions (concentration ≥17 mg/L), as photocatalysts under UV irradiation  
The complexing agents are disodium EDTA, Na N,N-diethyldithiocarbamate, Na benzoate, phenol, and oxalic acid. Thus, 58.8% of 0.74 g oxalic acid/90 mL water was decomposed within 30 min by using 45.7 mg Fe<sup>2+</sup> as the catalyst.

ST photochem catalytic degridn complexing agent; oxidn complexing agent wastewater catalytic; hydrogen peroxide complexing agent decompn; transition metal catalyst complexing agent

IT Chelating agents

(removal of, from wastewaters by photooxidn., hydrogen peroxide initiator and divalent metal ion photocatalysts in)

IT Wastewater treatment

(oxidation, photochem., of complexing agents, hydrogen peroxide initiator and divalent metal ion photocatalysts in)

IT 14701-22-5, Nickel(2+), miscellaneous 15158-11-9, Copper(2+), miscellaneous 15438-31-0, Iron(2+), miscellaneous

RL: MSC (Miscellaneous)

(as photocatalyst for complexing agents photooxidn. in wastewater treatment)

IT 7722-84-1, Hydrogen peroxide, miscellaneous

RL: MSC (Miscellaneous)

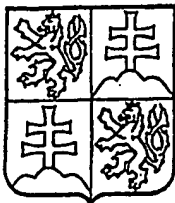
(as photoinitiator for complexing agents photooxidn. in wastewater

treatment)

IT 108-95-2, Phenol, miscellaneous 139-33-3, Disodium EDTA 144-62-7,  
Oxalic acid, miscellaneous 148-18-5, Sodium N,N-diethyldithiocarbamate  
532-32-1, Sodium benzoate  
RL: REM (Removal or disposal); PROC (Process)  
(removal of, from wastewaters by photooxidn., hydrogen peroxide  
initiator and divalent metal ion photocatalysts in)

=>

ČESKÁ A SLOVENSKÁ  
FEDERATIVNÍ  
REPUBLIKA  
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD  
PRO VYNÁLEZY

# PATENTOVÝ SPIS 274 995

(21) Číslo přihlášky : 3074-89.P

(22) Přihlášeno : 23 05 89

(30) Prioritní data :

(13) Druh dokumentu : B6

(51) Int. Cl.<sup>3</sup> :  
C 07 B 37/06  
B 01 J 23/70  
C 02 F 1/32  
C 02 F 1/72

(40) Zveřejněno : 12 10 90

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku : 17 12 91

(47) Uděleno : 26 08 91

(73) Majitel patentu : ÚSTAV ANORGANICKÉ CHEMIE ČSAV, PRAHA

(72) Původce vynálezu : LEDERER PAVEL ing. CSc., LUŇÁK STANISLAV RNDr. CSc.,  
CHMELÍKOVÁ RŮŽENA RNDr., SEDLÁK PETR ing.,  
FRANČE PAVEL ing., FUKA TOMÁŠ ing. CSc., MĀCOVÁ EVA  
prom.chem., BRODILOVÁ JIRINA ing., PRAHA

(54) Název vynálezu : Způsob fotochemické katalytické degradace  
komplexotvorných látek

(57) Anotace :

Odbourávání komplexotvorných činidel obsažených v odpadních vodách průmyslových výrob je výrazně urychleno ozařováním roztoků těchto látek UV-VIS zářením za přítomnosti katalytického množství iontů kovů (železa, mědi, niklu). Degradace spočívá v oxidaci komplexotvorných látek kyslíkem nebo kyslíkem s iniciujícím přísávkem peroxidu vodíku.

Vynález se týká způsobu fotooxidativní degradace komplexotvorných látek kyslíkem, resp. kyslíkem s iniciujícím přídavkem peroxidu vodíku v přítomnosti iontů železa, mědi a niklu jako fotokatalyzátorů.

V posledních letech nalézají uplatnění při čištění odpadních vod i fotochemické postupy. Jedná se zejména o fotooxidativní degradace, které využívají zkušeností s termickými reakcemi peroxidu vodíku a čištění vody UV zářením. Autoři některých fotochemických postupů čištění odpadních vod (Clarke W., Knowles G.: Effluent Water Treat. J. 22, 335, 1982, Lipowicz M.: Chemical Eng. 88, 40, 1981), které využívají jako oxidační činidlo peroxid vodíku nebo i kyslík, uvádějí, že dochází ke snížení obsahu organického uhlíku až na 4 % původního množství, Peterson a Zaleiko (Water Eng. Manag. 128, 32, 1981, CA: 96, 11202a) uvádějí, že při fotochemickém čištění s využitím peroxidu vodíku jako oxidačního činidla dosáhli u některých druhů odpadních vod stupně vyčištění až 99,9 %.

Ve vodách odpadajících z průmyslových procesů se také vyskytují sloučeniny, které tvoří pevné komplexy s řadou kovových iontů. Při zpracování těchto odpadních vod se kovy vázané v komplexech zpravidla nedají z roztoků vyloučit běžnými chemickými postupy a jsou příčinou úniku iontů kovů do vodních toků. Na druhé straně, pokud dojde k vypuštění odpadních vod, které obsahují volná komplexační činidla, do vodotečí, dochází zpravidla při styku těchto látek s usazenými kaly, které obsahují kovy včetně těžkých kovů v nerozpustné formě, k opětovnému uvedení kovů do roztoku a tak k sekundárnímu znečištění vodotečí.

Speciálním případem odpadních vod jsou oplachové vody z galvanických lázní, které obsahují řadu komplexačních činidel a iontů těžkých kovů /Fuka T. a spol.: Technická práce 36, 3, 22, 1984/. Zpracování těchto odpadních vod je značným ekologickým problémem. Předkládaný vynález přináší řešení tohoto problému.

Podstata vynálezu spočívá ve fotokatalytické oxidativní degradaci některých komplexačních činidel, jako je např. dvojsodná sůl ethylendiamintetraoctové kyseliny, sodná sůl N,N-diethylthiokarbaminanu sodného, benzoanu sodného a fenolu při využití kyslíku /vzduchu/ jako oxidačního činidla. Vodné roztoky komplexačních činidel jsou ozařovány UV-VIS zářením, které emituje středotlaká Hg výbojka za současného probublávání kyslíkem /vzduchem/ za přítomnosti v katalytické koncentraci, tj. nejméně 17 mg/l iontů železa, mědi nebo niklu, dodaných ve formě rozpustných anorganických solí. V některých případech je výhodné v počátečním stádiu degradace dávkovat peroxid vodíku do ozařovaného a probublávaného roztoku v koncentraci odpovídající asi 1/10 molární koncentrace komplexotvorných látek.

Způsob fotochemické degradace podle vynálezu je ilustrován příklady praktického provedení. Koncentrace komplexotvorných látek byly voleny tak, že odpovídaly horní hranici

koncentrace daného činidla v odpadních vodách, tj. maximálnímu znečištění.

#### Příklad 1

Do fotochemického křemenného reaktoru bylo předloženo 1,49 g komplexonu III rozpuštěného ve 4 000 ml vody, což odpovídá horní hranici koncentrace v oplachových vodách z galvanických procesů. K roztoku bylo přidáno 67 mg  $\text{Fe}^{2+}$  ve formě  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Reakční směs byla probublávána kyslíkem, který byl přiváděn přes fritu a zajišťoval zároveň účinné míchání roztoku. Reakční roztok byl ozařován celým spektrém rtuťové výbojky RVK 400 W, která byla umístěna v křemenném plášti chlazeného vodou. Teplota reakčního roztoku byla udržována na 28 °C. Doba ozařování činila 240 min. Vzorby byly odebrány v 60 min. intervalech a analyzovány manganometrickou titrační metodou. Po 60 min. bylo rozloženo 0,86 g komplexonu, tj. 57,6 %.

#### Příklad 2

Do fotochemického křemenného reaktoru bylo předloženo 0,90 g kupralu  $(\text{N,N})$ -diethyldithiokarbaminanu sodného/, což odpovídá horní hranici koncentrace v oplachových vodách z galvanických procesů spolu s 67 mg  $\text{Fe}^{2+}$  a rozpuštěno v 4 000 ml vody. Dále se postupovalo podle příkladu 1. Průběh degradace kupralu byl během ozařování sledován spektrofotometricky. Po 120 min. ozařování bylo rozloženo 0,62 g kupralu, tj. 69,2 %.

#### Příklad 3

Do fotochemického křemenného reaktoru bylo předloženo 0,90 g kupralu, což odpovídá horní hranici koncentrace v oplachových vodách z galvanických procesů spolu s 76 mg  $\text{Cu}^{2+}$  ve formě  $\text{CuSO}_4$ , a rozpuštěno v 4 000 ml vody. Dále se postupovalo podle příkladu 1. Průběh rozkladu kupralu během ozařování byl sledován spektrofotometricky. Po 120 min. ozařování bylo rozloženo 0,73 g kupralu, tj. 90,1 %.

#### Příklad 4

Do fotochemického křemenného reaktoru bylo předloženo 0,90 g kupralu, což odpovídá horní hranici koncentrace v oplachových vodách z galvanických procesů spolu s 76 mg  $\text{Cu}^{2+}$  ve formě  $\text{CuSO}_4$  a rozpuštěno v 4 000 ml vody. Před počátkem ozařování bylo k roztoku přidáno 0,136 g peroxidu vodíku k iniciaci počátečního stádia reakce. Dále se postupovalo podle příkladu 2. Po 60 min. ozařování bylo rozloženo 0,71 g kupralu, tj. 79,3 %.

#### Příklad 5

Do fotochemického křemenného reaktoru bylo předloženo 0,58 g benzoanu sodného, což odpovídá horní hranici koncentrace v oplachových vodách z galvanických procesů spolu s 67 mg  $\text{Fe}^{2+}$  ve formě  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  a rozpuštěno v 4 000 ml vody. Dále se postupovalo podle příkladu 1. Průběh rozkladu benzoanu sodného byl sledován pomocí vysokotlaké

kapalinové chromatografie. Po 60 min ozařování bylo rozloženo 0,12 g benzoanu sodného, tj. 20,7 %.

#### Příklad 6

Do fotochemického křemenného reaktoru bylo předloženo 0,38 g fenolu, což odpovídá horní hranici koncentrace v opláchovcích vodách z galvanických procesů spolu s 67 mg  $\text{Fe}^{2+}$  ve formě  $\text{NH}_4/2\text{Fe}/\text{SO}_4/2$  a rozpuštěno v 4 000 ml vody. Dále se postupovalo podle příkladu 1. Průběh rozkladu fenolu během ozařování byl sledován pomocí vysokotlaké kapalinové chromatografie. Po 60 min ozařování bylo rozloženo 0,33 g fenolu, tj. 88,4 %.

#### Příklad 7

Do fotochemického křemenného reaktoru bylo předloženo 0,38 g fenolu spolu s 67 mg  $\text{Fe}^{2+}$  ve formě  $\text{NH}_4/2\text{Fe}/\text{SO}_4/2$  a rozpuštěno v 4 000 ml vody. Před počátkem ozařování bylo k roztoku přidáno 0,136 g peroxidu vodíku, který iniciuje počáteční stádium reakce. Dále bylo postupováno podle příkladu 1. Průběh rozkladu fenolu byl sledován pomocí vysokotlaké kapalinové chromatografie. Za 30 min ozařování bylo rozloženo 0,33 g fenolu, tj. 88 %.

#### Příklad 8

Do křemenného fotochemického reaktoru bylo předloženo 0,74 g kyseliny šťavelové spolu s 45,7 mg  $\text{Fe}^{2+}$  v 90 ml vody. Reakční roztok byl ozařován celým spektrem středotlaké rtuťové výbojky RVL 125 W, která byla centrálně umístěná v plášti chlazeném vodou. Míchání bylo zajištěno proudem kyslíku, který byl přiváděn přes fritu. Teplota reakčního roztoku byla udržována na 25 °C. Doba ozařování činila 150 min. Vzorky byly odebírány v intervalech po 30 min a analyzovány manganometrickou titrací. Po 30 min ozařování bylo rozloženo 0,44 g kyseliny šťavelové, tj. 58,8 %.

#### Příklad 9

Do křemenného fotochemického reaktoru bylo předloženo 0,74 g kyseliny šťavelové spolu s 52 mg  $\text{Cu}^{2+}$  ve formě  $\text{CuSO}_4$  v 90 ml vody. Dále se postupovalo podle příkladu 8. Po 30 min ozařování bylo rozloženo 0,26 g kyseliny šťavelové, tj. 34,4 %.

#### Příklad 10

Do křemenného fotochemického reaktoru bylo předloženo 0,73 g kyseliny šťavelové spolu s 48 mg  $\text{Ni}^{2+}$  ve formě  $\text{NiSO}_4$  v 90 ml vody. Dále se postupovalo podle příkladu 8. Po 30 min ozařování bylo rozloženo 0,14 g kyseliny šťavelové, tj. 19,1 %.

### P A T E N T O V É   N Á R O K Y

Způsob fotochemické katalytické degradace komplexotvorných látek ze skupiny zahrnu-

jící dvojsodnou sůl ethylendiamintetraoctové kyseliny, sodnou sůl N,N-diethyldithio-  
karbaminanu, benzoan sodný a fenol ve vodném roztoku nebo v odpadních vodách, vyznače-  
ný tím, že se komplexotvorné látky nebo jejich směsi ve vodném roztoku nebo v odpadních  
vodách, vystaví účinkům ultrafialového a viditelného záření za současného probublávání  
kyslíkem nebo vzduchem, za přídavků iontů železa, mědi nebo niklu v koncentraci nejméně  
17 mg/l při laboratorní teplotě, s výhodou za přídavku peroxidu vodíku, který se přidá  
na počátku reakce v koncentraci odpovídající 1/10 molární koncentrace komplexotvorných  
látek.